

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 539.89; 538.9

ГРНТИ 29.19.31; 29.19.33; 29.19.35; 29.19.43

Инв. №

## УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н.Ельцина»

От имени Руководителя организации

\_\_\_\_\_/Иванов А.О./

М.П.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 6 этапа Государственного контракта  
№ П896 от 26 мая 2010 г., Дополнения № 1 от 09 марта 2011 г.  
и Дополнения №2 от 31.08.2011

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.

Проект: Новые многокомпонентные материалы для функциональной электроники

Руководитель проекта:

\_\_\_\_\_/Хейфец Ольга Леонидовна

(подпись)

Екатеринбург  
2012 г.

# СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П896 от 26 мая 2010 с учетом Дополнения № 1 от 09 марта 2011 г. и Дополнения №2 от 31.08.2011, на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат физико-математических наук, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Хейфец О. Л.  
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат физико-математических наук,  
доцент

\_\_\_\_\_ Мельникова Н. В.  
подпись, дата

кандидат физико-математических наук,  
доцент

\_\_\_\_\_ Нугаева Л. Л.  
подпись, дата

кандидат физико-математических наук, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тихомирова Г. В.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Филиппов А. Л.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Шакиров Э. Ф.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Пинигина К. С.  
подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 90 с., 4 ч., 19 рис., 4 Табл., 38 источников, 1 Приложение

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** высокие давления, низкие температуры, электропроводность, полупроводник, халькогениды, намагниченность, магнетосопротивление, импедансная спектроскопия, фазовые переходы.

**ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ** - синтез новых материалов, пригодных для использования в функциональной электронике, исследование их свойств при воздействии высоких давлений, низких температур и магнитных полей и установление взаимосвязи структуры соединений с их свойствами.

**ЦЕЛЬ ШЕСТОГО ЭТАПА РАБОТЫ** – обобщение и оценка результатов исследований по синтезу, аттестации и изучению электрофизических характеристик материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди в условиях высоких давлений, низких температур и магнитных полей; разработка рекомендаций по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики и при разработке научно-образовательных курсов.

## МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования по изучению свойств новых синтезированных и аттестованных материалов проведены с использованием современных экспериментальных установок. Исследование температурных и барических зависимостей электрических свойств синтезированных материалов проводилось на переменном токе (методом импедансной спектроскопии) и на постоянном токе. Исследование сопротивления материалов в магнитном поле при высоких давлениях проводилось на постоянном и переменном токе.

При анализе и обобщении результатов использовались ресурсы научной библиотеки Уральского Федерального Университета, Уральского регионального центра информатизации УрФУ, ресурсы Всемирных научных библиотек, опыт участников НИР, участие в Международных и Всероссийских научных конференциях по исследуемой проблеме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Были проведены дополнительные исследования материалов в системах Cu-Ag-Ge-As-Se, Ag-Ge-As-S, Ag-Fe-Sb(As)-S(Se) в широком диапазоне частот, температур, давлений и магнитных полей, позволившие уточнить области существенных изменений электрических свойств при различных внешних воздействиях (области возникновения ионной проводимости в системах Cu-Ag-Ge-As-Se, Ag-Ge-As-S, существования сегнетоэлектрических переходов в системе Ag-Pb-As-Se, ферроэлектрических свойств в системе Ag-Fe-As(Sb)-Se, установлены области существенного изменения электрических свойств в материалах при воздействии высоких давлений и магнитных полей). Изменения при высоких давлениях могут быть следствием фазовых переходов, связанных со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры.

Проведены обобщение и оценка результатов исследований по разработке режимов синтеза и изучению электрофизических характеристик материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди, обладающих ионной проводимостью, сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами в условиях высоких давлений, низких температур и магнитных полей.

Проведен анализ влияния высоких давлений и низких температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) синтезированных материалов в широкой области частот, температур и

давлений, определены температурные и барические области существования в них фазовых переходов, существование ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, проанализировано влияние состава на область возникновения ионной проводимости и ее долю.

Проведен анализ полученных результатов с точки зрения влияния состава исходных материалов на их свойства, установлены закономерности возникновения существенных изменений электрических свойств при экстремальных воздействиях.

Приведен прогноз развития науки и техники в исследуемой области на основе результатов полученных в аналитическом обзоре на 1 этапе и результатов проведения экспериментальных исследований, полученных на 2-5 этапах. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. В результате трехлетней работы по проекту к научно-исследовательской работе были привлечены студенты и аспиранты. Были успешно защищены три дипломных работы и подготовлена к защите кандидатская диссертация.

Результаты экспериментальных исследований были опубликованы в журналах, доложены на конференциях, опубликованы в тезисах докладов.

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве сегнетоэлектрических материалов с низкими температурами Кюри, в качестве датчиков давления, в том числе в магнитном поле, в качестве резисторов с сопротивлением, зависящим от времени.

Данные исследований включены в курсы лекций "Перспективные материалы", "Физика и техника высоких давлений", «Магнитные свойства веществ при низких температурах».

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	8
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I-V этапах исследований .....	9
1.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе исследования .....	9
1.2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе исследования .....	10
1.3. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на III этапе исследования .....	12
1.4. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на IV этапе исследования .....	13
1.5. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на V этапе исследования .....	15
2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований .....	17
2.1. Экспериментальные исследования шестого этапа .....	17
2.2. Подготовка докладов и статей на конференциях .....	23
2.3. Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций .....	23
2.4. Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке .....	23
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований .....	24
3.1. Модели и методы исследования новых явлений, механизмов и закономерностей .....	24
3.2. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики .....	40
3.3. Эффективность полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем .....	41

3.4. Рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов .....	43
4. Публикации результатов НИР .....	44
Заключение .....	47
Список литературы .....	48
Приложение 1.....	52

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых кристаллических материалов, обладающих комплексом электрических и магнитных свойств, позволяющих использовать их в качестве материалов для функциональной электроники, относится к одной из приоритетных задач современного материаловедения. Новые классы соединений с особыми свойствами, с высокими значениями термо-эдс в широком интервале температур, магнитных полей и давлений, низкими температурами сегнетоэлектрического перехода, перспективны для использования в криоэлектронике, радиоэлектронике в качестве резистивных материалов, термоэлектрических холодильников, датчиков по давлению и температуре, приборов для измерения интервалов времени и т.п.

Анализ влияния низких температур, высоких давлений и магнитных полей на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства новых синтезированных материалов, определение температурных и барических областей фазовых переходов в них, установление температурных и барических областей существования ионной проводимости, сегнетоэлектрических и магнитных свойств, позволяют выявить природу фазовых превращений и механизмы транспорта, разработать предложения по применению материалов.

Цель научно-исследовательской работы - синтез и изучение многокомпонентных сложных халькогенидов серебра и меди в условиях низких температур, высоких давлений и широком диапазоне магнитных полей.

Целью шестого этапа работы является обобщение и оценка результатов исследований по синтезу, аттестации и изучению электрофизических характеристик новых материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди в условиях экстремальных воздействий.

Важной задачей работы является привлечение молодых специалистов и студентов к выполнению научно-исследовательских работ.



## **1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I-V этапах исследований**

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ - синтез новых материалов, пригодных для использования в функциональной электронике, исследование их свойств при воздействии высоких давлений, низких температур и магнитных полей и установление взаимосвязи структуры соединений с их свойствами.

### **1.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе исследования**

ЦЕЛЬ ПЕРВОГО ЭТАПА РАБОТЫ – анализ состояния заявленной проблемы, выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, разработка плана проведения экспериментальных исследований.

В рамках первого этапа проведен анализ состояния заявленной проблемы, выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, составлен план проведения экспериментальных исследований, проведены экспериментальные исследования свойств материала  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$ . Подробно изучены литературные данные по структуре, свойствам и применению халькогенидных материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Рассмотрены варианты применения сегнетоэлектриков в технике, такие как изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, использование материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения, изготовление пьезоэлектрических и пирозлектрических преобразователей.

Изучены свойства халькогенидов типа  $\text{ABCD}_3$ , где  $\text{A} = \text{Ag, Cu}$ ;  $\text{B} = \text{Fe, Co}$ ;  $\text{C} = \text{As, Sb}$ ;  $\text{D} = \text{S, Se}$ , обладающих магнитными свойствами. Электросопротивление материалов сильно зависит от состава и от методики синтеза (отжиг, резкое охлаждение и т.д.). Изменение концентрации элементов, входящих в составы позволяет сильно менять как величину, так и характер температурной зависимости электросопротивления. Разнообразие электри-

ческих характеристик составов на основе соединений  $ACD_2$  и  $BD$  свидетельствует о перспективности дальнейшего исследования таких материалов с целью применения их в различных областях электроники.

Исследованы свойства и применение аморфных халькогенидов меди в системе  $Cu-Ge-As-Se$  при низких температурах и высоких давлениях. Материалы, обладающие ионным переносом, можно использовать для изготовления технических устройств, таких как ячеек памяти, конденсаторов сверхбольшой емкости – ионисторов, аккумуляторов, резисторов с зависящим от времени сопротивлением, реле времени, таймеров и др.

В результате проведенного анализа установлено, что многокомпонентные халькогенидные материалы могут быть перспективны для использования в функциональной электронике в качестве резистивных материалов с особыми свойствами, материалов для чувствительных элементов датчиков по давлению, материалов с высокими значениями термо-эдс, сегнетоэлектрических материалов с низкими температурами Кюри и др.

На основе результатов анализа сделан выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований свойств сложных многокомпонентных материалов на основе халькогенидов и галогенидов элементов первой группы и переходных металлов в широком диапазоне температур, давлений и магнитных полей.

Составлен план научных исследований с подробным описанием методов и экспериментального оборудования.

Результаты НИР будут использованы в учебном процессе в читаемых курсах лекций, научных работах студентов, аспирантов и молодых ученых.

## **1.2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе исследования**

ЦЕЛЬ ВТОРОГО ЭТАПА РАБОТЫ - разработка режима синтеза (температурный и барический режим, влияние выбора газовой атмосферы синтеза и т.п.) и изучение условий формирования кристаллических фаз, создание сложных халькогенидов типа  $(PbSe)_{1-x}(AgAsSe_2)_x$ , ( $x=0.1-0.9$ ); ис-

следование электрических свойств синтезированных соединений при низких температурах; анализ результатов работы за год.

Разработаны методы синтеза новых сложных халькогенидов в системе Ag-Pb-As-Se. Синтезированы новые халькогениды типа  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$ , ( $x=0.5-0.9$ ), аттестованы соединения с  $x=0.7-0.9$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что они неоднородны (представляют собой смесь двух фаз – PbSe и AgAsSe<sub>2</sub>).

Изучены электрические свойства (импеданс в области частот 1 кГц-200 кГц)  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$  ( $x=0.7-0.9$ ) в области температур 78 К-300К, исследованы барические зависимости электрических свойств  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$  ( $x=0.8$ ) в области давлений 15-45 ГПа в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях 0.1-1 Тл.

Исследование частотных зависимостей комплексного сопротивления позволило определить области частот, при исследовании на которых вкладом границы в общее сопротивление можно пренебречь (граничная частота 9-25 кГц в зависимости от величины  $x$ ). Исследование температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости материалов показало, что они проявляют сегнетоэлектрические свойства в области температур 150-200 К в зависимости от  $x$ , проанализировано влияние состава на область существования сегнетоэлектрических свойств.

Изучение барических зависимостей сопротивления образца с  $x=0.8$  показало, что в нем существует фазовый переход в области давлений 18-22 ГПа. Определено, что магнитное поле до 1 Тл не оказывает существенного влияния на сопротивление образца в области давлений до и после фазового перехода.

Результаты экспериментальных исследований были доложены на четырех конференциях, опубликованы в тезисах докладов, отправлены в печать в редакцию журнала "Физика и техника высоких давлений".

Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве сегнетоэлектрических материалов с низкими температурами

Кюри.

Проанализирована возможность применения результатов в реальном секторе экономики и при создании научно-образовательных курсов.

Результаты НИР могут быть включены в курс лекций по следующим спецкурсам: Физика и техника высоких давлений, Свойства веществ при низких температурах, Магнитные свойства веществ при низких температурах, Перспективные материалы.

Определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

### **1.3. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на III этапе исследования**

Целью третьего этапа являлась разработка режима синтеза и синтез поликристаллических материалов типа  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  ( $x \leq 0.7$ ) и  $\text{ABCD}_3$  ( $\text{A} = \text{Ag, Cu; B} = \text{Fe, Co, Ni; C} = \text{As, Sb; D} = \text{S, Se}$ ); аттестация синтезированных материалов; исследование электрофизических свойств синтезированных материалов при воздействии различных факторов (температура, давление, магнитное поле).

Синтезированы новые халькогениды типа  $(\text{FeD})_{1-x}(\text{AgBD}_2)_x$ ,  $\text{B} = \text{As, Sb; D} = \text{S, Se}$  ( $x = 0.5$ ). Рентгеноструктурный анализ показал, что они представляют смесь фаз  $\text{FeD}$  и  $\text{AgBD}_2$ . Были исследованы электрические и магнитные свойства  $\text{AgFeAsSe}_3$  в широком диапазоне температур, давлений и магнитных полей.

Было установлено, что сопротивление образца полупроводникового типа, обнаружена аномалия на зависимости  $R(T)$  в области температур 220-250К. Обнаружено изменение скорости убывания сопротивления в области давлений  $\sim 25$  ГПа. Обнаружено изменение наклона на температурной зависимости намагниченности в области температур  $\sim 310$ К, вероятно, связанное с переходом материала из парамагнитного состояния в состояние с магнитным упорядочением.

Изучение                      барических                      зависимостей                      сопротивления

(PbSe)<sub>0.7</sub>(AgAsSe<sub>2</sub>)<sub>0.3</sub> показало, что в нем существует фазовый переход в области давлений ~22-26 ГПа. Показано, что магнитное поле слабо влияет на свойства материала в областях до и после фазового перехода.

Проведены дополнительные исследования ионного проводника AgGeAsS<sub>3</sub> при низких температурах и высоких давлениях. Из измерений сопротивления на постоянном токе было обнаружено, что в образце существует обратимый фазовый переход в области давлений 33-37 ГПа. Этот вывод совпадает с данными, полученными из исследований импеданса при T=300 К на переменном токе. Временная релаксация сопротивления слабая в областях давлений до и после фазового перехода.

Определены области существования существенных изменений электрических свойств в аморфных халькогенидах в системах Cu-Ag-Ge-As-Se и Ag-Ge-As-S при высоких давлениях.

Результаты экспериментальных исследований были доложены на 2 конференциях, опубликованы в сборниках трудов и тезисах докладов конференций и симпозиумов, направлены в печать в редакцию журнала «Известия РАН. Серия физическая».

Определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве сегнетоэлектрических материалов с низкими температурами Кюри, в качестве датчиков давления, в том числе в магнитном поле.

#### **1.4. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на IV этапе исследования**

**ЦЕЛЬ ЧЕТВЕРТОГО ЭТАПА РАБОТЫ** – Исследование электрофизических свойств материалов в системах Ag-Fe(Pb)-As(Sb)-Se и Cu-Ag-Ge-As-Se при воздействии различных факторов (температура, давление, магнитное поле)

В рамках четвертого этапа были исследованы электрические и магнитные свойства AgFeSbSe<sub>3</sub> в широком диапазоне температур, давлений и

магнитных полей. Обнаружено, что образец в диапазоне температур 78К-400К проявляет полупроводниковые свойства. Проведение дополнительных исследований сопротивления  $\text{AgFeAsSe}_3$  при высоких давлениях в магнитном поле позволило уточнить область фазового перехода в образце - 22 ГПа.

Исследование температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ , ( $x=0.6$ ) показало, что образец при нормальном давлении проявляет сегнетоэлектрические свойства. Изучение барических зависимостей сопротивления  $(\text{PbSe})_{0.6}(\text{AgAsSe}_2)_{0.4}$  показало, что в нем существует фазовый переход. На температурных зависимостях сопротивления при высоких давлениях были обнаружены области с особенностями. Возможно, это связано со смещением области сегнетоэлектрического перехода при воздействии на образец высоких давлений. Исследована временная релаксация сопротивления при нагружении и снятии нагружения.

Исследование материалов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x=0.7, 0.75, 0.85$  и  $0.95$ ) показало, что они являются ионными проводниками с областью температур начала ионного переноса и долей ионного переноса, зависящими от состава. По сравнению с остальными образцами из серии  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  область температур меняется не более чем на 20К (за исключением  $x=0.5$ ), доля ионного переноса меняется не более чем на 10%, величина удельной проводимости одного порядка (за исключением  $x=1$  и  $x=0.5$ ).

Результаты экспериментальных исследований были доложены на конференциях, опубликованы в тезисах докладов конференций и симпозиумов, направлены в печать в журнал «Физика и техника полупроводников».

Определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

Проанализирована возможность применения результатов в реальном секторе экономики и при создании научно-образовательных курсов.

Исследование свойств новых материалов при изменении внешних параметров (температура, давление, электрические и магнитные поля) позволяет получить информацию о происходящих в материалах процессах.

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам, указанным в календарном плане.

### **1.5. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на V этапе исследования**

ЦЕЛЬ ПЯТОГО ЭТАПА РАБОТЫ – исследование электрофизических свойств материалов в системах Ag-Fe(Pb)-As(Sb)-Se, Cu-Ag-Ge-As-Se и Ag-Ge-As-S при воздействии различных факторов (температура, давление, магнитное поле).

В рамках пятого этапа были исследованы электрические и магнитные свойства  $\text{AgFeSbSe}_3$  в широком диапазоне давлений и магнитных полей. Исследование показало наличие в образце существенных изменений электрических свойств в области 24 ГПа. Обнаружено, что замена мышьяка на сурьму не приводит к изменению области возникновения фазового перехода.

Исследование температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$ , ( $x=0.4$ ) показало, что образец при нормальном давлении проявляет полупроводниковые свойства. Было исследовано сопротивление  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{AgAsSe}_2)_x$  ( $x=0.5, 0.9$ ) при высоких давлениях. На барических зависимостях сопротивления были обнаружены области с особенностями.

Исследование материалов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x=0.55, 0.6, 0.65$ ) показало, что они являются ионными проводниками с областью температур начала ионного переноса и долей ионного переноса, зависящими от состава. Было проведено сравнение с образцами из серии  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ , исследованными ранее ( $x=0.7-0.95$ ). Область температур начала ионного переноса зависит от доли серебра нелинейно. Доля ионного переноса меняется не более, чем на 10%. Величина удельной проводимости

увеличивается при увеличении доли серебра от 0,5 до 0,65, затем наблюдается резкий скачек проводимости для соединения с  $x=0.7$ , дальнейшее увеличение серебра вплоть до 0.95 не приводит к существенному изменению величины проводимости, однако соединение без меди ( $x=1$ ) обладает на порядок большей проводимостью, чем соединение с  $x=0.95$ .

Было изучено влияние циклирования на электрические свойства материалов  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  при барических исследованиях. Проведена систематизация данных о происходящих в материалах процессах при высоких давлениях.

Результаты экспериментальных исследований были опубликованы в журналах «Известия РАН. Серия физическая», «Физика твердого тела», «Физика и техника полупроводников», доложены на конференциях, опубликованы в тезисах докладов конференций.

Определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

Проанализирована возможность применения результатов в реальном секторе экономики и при создании научно-образовательных курсов.

Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве сегнетоэлектрических материалов с низкими температурами Кюри, в качестве датчиков давления, в том числе в магнитном поле.

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам, указанным в календарном плане.

## **2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований**

### **2.1. Экспериментальные исследования шестого этапа**



Экспериментальные исследования, проведенные в рамках шестого этапа работ, посвящены исследованию электрических и оптических свойств материалов (сопротивления на постоянном и переменном токе, диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, магнетосопротивления) при низких температурах и высоких давлениях в системах Ag-Fe(Pb)-As(Sb)-Se, Cu-Ag-Ge-As-Se и Ag-Ge-As-S.

Исследование температурных и барических зависимостей электрических свойств синтезированных материалов проводилось на переменном токе (методом импедансной спектроскопии) и на постоянном токе. Исследование сопротивления материалов в магнитном поле при высоких давлениях проводилось на постоянном и переменном токе.

Для исследований применяли криостаты, экспериментальные установки в составе камер высокого давления, позволяющими реализовать статические сжатия мегабарного уровня.

Сведения о влиянии высоких давлений на свойства веществ имеют важное как фундаментальное, так и прикладное значение. Это связано с тем, что обработка давлением приводит к изменению структуры, электрических, оптических, магнитных свойств, ведет к формированию новых состояний, устойчивых после обработки.

Исследование проводимости как чувствительного параметра может дать информацию о возникновении фазовых переходов или метастабильных состояний.

Ниже приведены некоторые экспериментальные результаты, полученные во время выполнения шестого этапа.

### ***CuSnAsSe<sub>3</sub> и CuInAsS<sub>3</sub>***

Было проведено исследование и анализ электрофизических и фотоэлектрических свойств халькогенидов CuSnAsSe<sub>3</sub>. Температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости CuSnAsSe<sub>3</sub> и CuInAsS<sub>3</sub> приведены на Рис.1,2. Анализ температурных зависимостей позволяет говорить о проявлении в CuSnAsSe<sub>3</sub> сегнетоэлектриче-

ских свойств, а также о существовании в  $\text{CuInAsS}_3$  ионной проводимости.

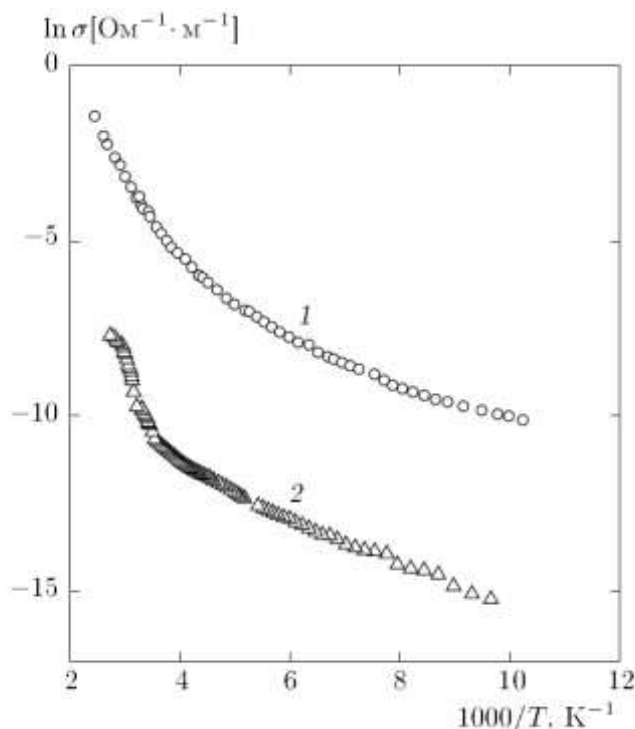


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности  $\text{CuSnAsSe}_3$  (1) и  $\text{CuInAsS}_3$  (2)

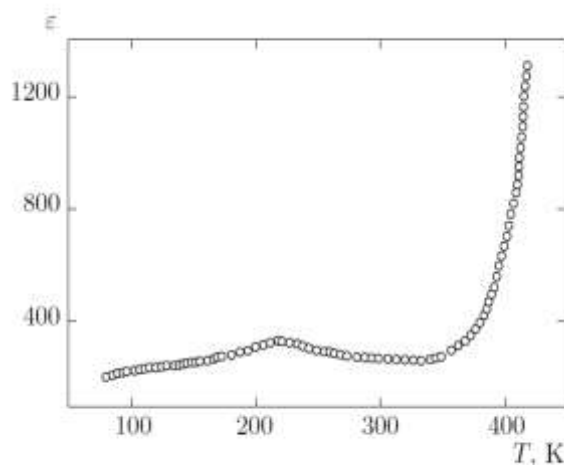


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{CuSnAsSe}_3$

На Рис.3. и 4. представлены спектры фотопроводимости при  $T=90\text{K}$  в двух образцах, изготовленных из одного и того же монокристалла  $\text{CuSnAsSe}_3$ . Видно, что в области энергий возбуждающего излучения 0.4-1.4 эВ спектральное распределение фотопроводимости носит сложный характер. Наблюдение серии полос на спектральном распределении фотопроводимости  $\text{CuSnAsSe}_3$  в области чувствительности  $h\nu \approx 0.4-1.4$  эВ свидетельствуют о реализации в кристалле серии глубоких центров, проявляющих при 90K оптическую активность.

Для установления термической стабильности центров, ответственных за полосы на спектрах, исследовались температурные зависимости фотопроводимости при энергиях возбуждающих фотонов 0.649 эВ и 0.759 эВ. С ростом температуры сигналы фотопроводимости постепенно уменьшаются (см.Рис.5) и при  $T > 200\text{K}$  кристалл становится нефоточувстви-

тельным. Энергия активации гашения в обоих случаях составляла 0,125 эВ.

Рис.3. Спектральное распределение фотопроводимости при  $T=90\text{K}$  в  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 1). Охлаждение в темноте

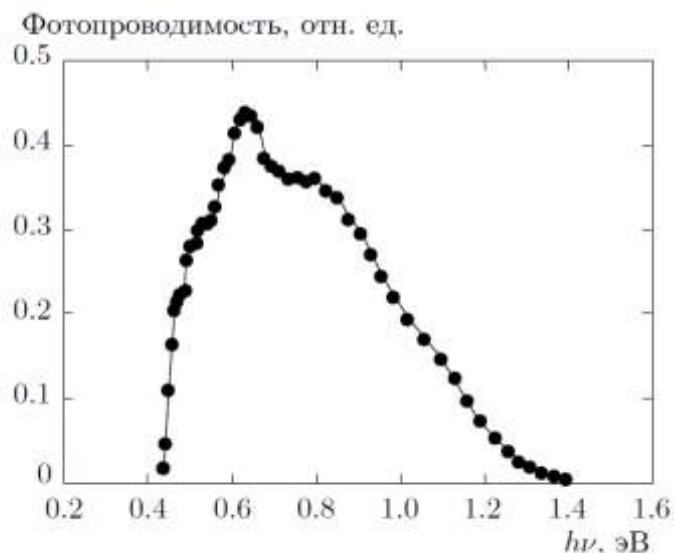
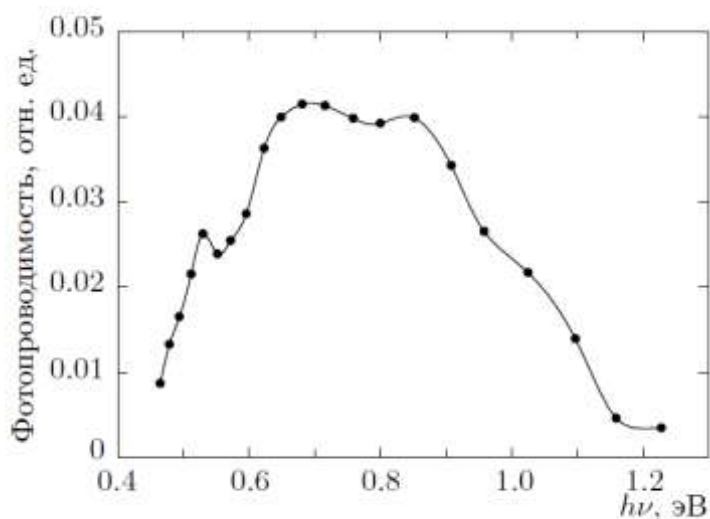


Рис.4. Спектральное распределение фотопроводимости при  $T=90\text{K}$  в  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 2). Охлаждение в темноте



Наблюдаемое падение фотопроводимости в  $\text{CuSnAsSe}_3$  с ростом температуры, возможно, обусловлено термическим опустошением уровней соответствующих центров носителями, захваченными в процессе охлаждения до 90 К, и переходом образца в состояние с высокой проводимостью.

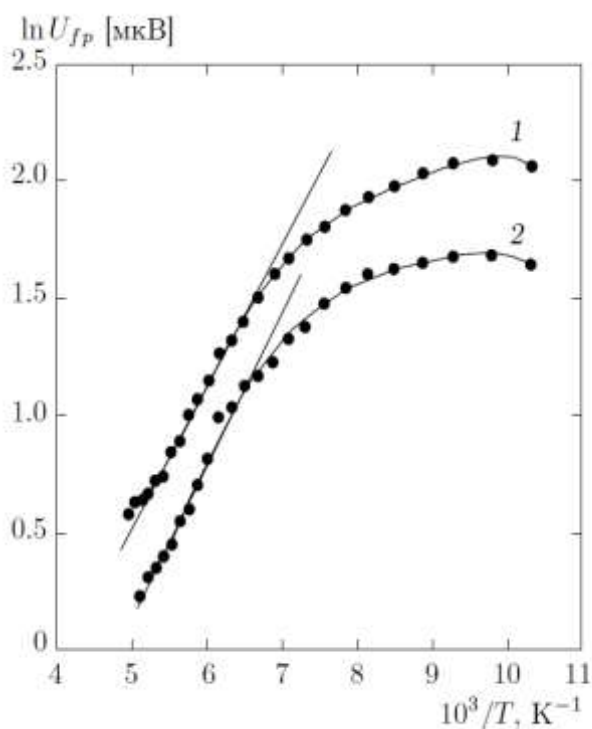


Рис.5. Температурная зависимость фотопроводимости, возбуждаемой энергиями фотонов  $h\nu=0.649$  эВ (кривая 1) и  $h\nu=0.759$  эВ (кривая 2) из области фоточувствительности  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец1),  $E_a=0.12$  эВ

Была выявлена корреляция в поведении фотоэлектрических и электрических свойств материала  $\text{CuSnAsSe}_3$  в исследованной области температур. Установлено, что при комнатной температуре кристалл не обнаруживает фоточувствительности в области  $h\nu=0.4-1.5$  эВ и слабо реагирует на возбуждение интегральным светом. Характер изменения фоточувствительности с изменением температуры может определяться эффектами, связанными с поляризацией, и сегнетоэлектрическими свойствами материала.

Кристаллы  $\text{CuInAsS}_3$  характеризуются более высокими значениями удельного сопротивления, что позволило исследовать фотопроводимость в температурном интервале 90-300К. На Рис.6 приведены спектры фотопроводимости образца  $\text{CuInAsS}_3$ , измеренные при 295К и после охлаждения до 90 К. Кристалл при 295 К обнаруживает фоточувствительность в широком интервале энергий. Спектр фотопроводимости характеризуется интенсивной полосой в области 1,5 эВ и размытой полосой в низкоэнергетической области. Полоса  $h\nu\approx 1.5$  эВ, обусловлена фотопроводимостью в области

собственного поглощения. Наблюдение фотопроводимости при  $T=295$  К в низкоэнергетической области спектра свидетельствует о присутствии в  $\text{CuInAsS}_3$  локальных центров с глубокими уровнями, ответственных за эту фотопроводимость.

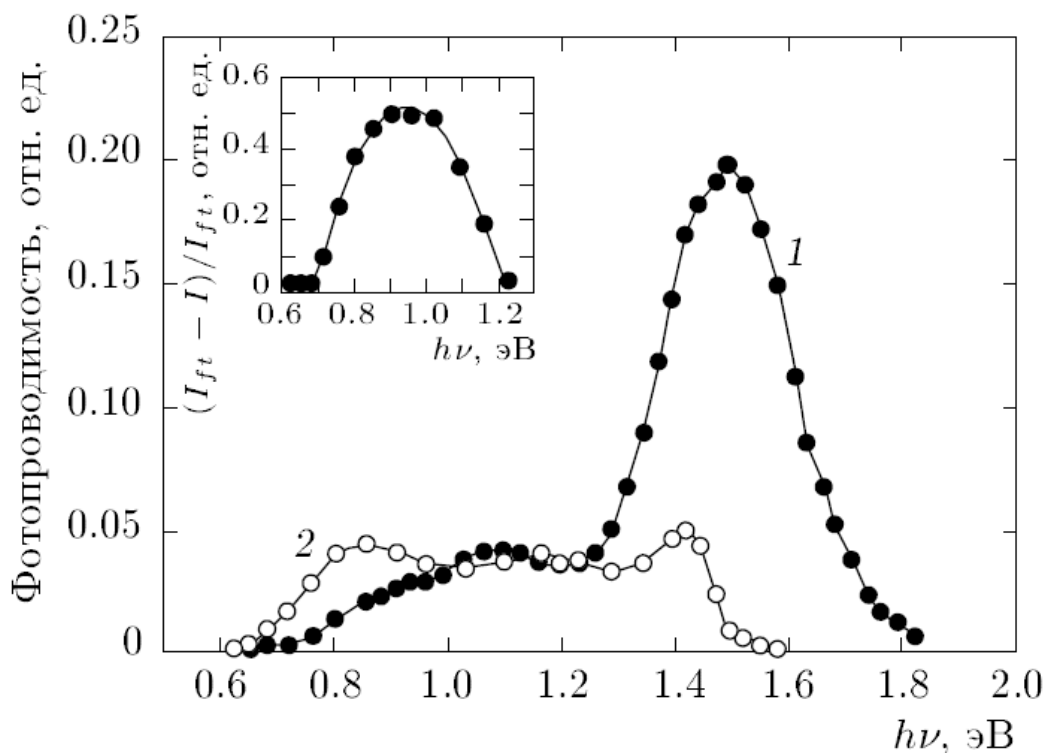


Рис.6. Спектры фотопроводимости в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 1) при  $T=295$  К (кривая 1) и при  $T=96$  К (кривая 2). Спектр 2 измерен в присутствии постоянной подсветки от галогенной лампы. На вставке – спектр гашения фототока

Были исследованы зависимости термостимулированной проводимости. Одновременные исследования дефектных состояний в кристалле  $\text{CuInAsS}_3$  оптическими и термическими методами показывают, что уровни  $E_c$ - ( $0.14 \div 0.35$ ) эВ (по данным ТСП, т.е. в условиях оптической активации) проявляются независимо от наблюдаемых в исследованиях спектров ФП. А поскольку они обнаруживаются при термической активации, можно сделать вывод об их термической активности и отнесении к медленным  $\beta$ -центрам прилипания электронов.

***$\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$***

На рис.7 приведены барические зависимости сопротивления  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$  при температуре 300К. С ростом давления сопротивление  $\text{AgFeAsSe}_3$  падает вплоть до 25 ГПа, после чего практически не меняется. Возможно, в этой области давлений существует фазовый переход. Для  $\text{AgFeSbSe}_3$  резкое падение сопротивления происходит в области 24 ГПа. Для уточнения области существования фазового перехода были проведены исследования барических зависимостей сопротивления в магнитных полях до 1 Тл. Обнаружено, что магнитное поле влияет на сопротивление образца в области предполагаемого фазового перехода и не влияет за его пределами (см. рис.7б).

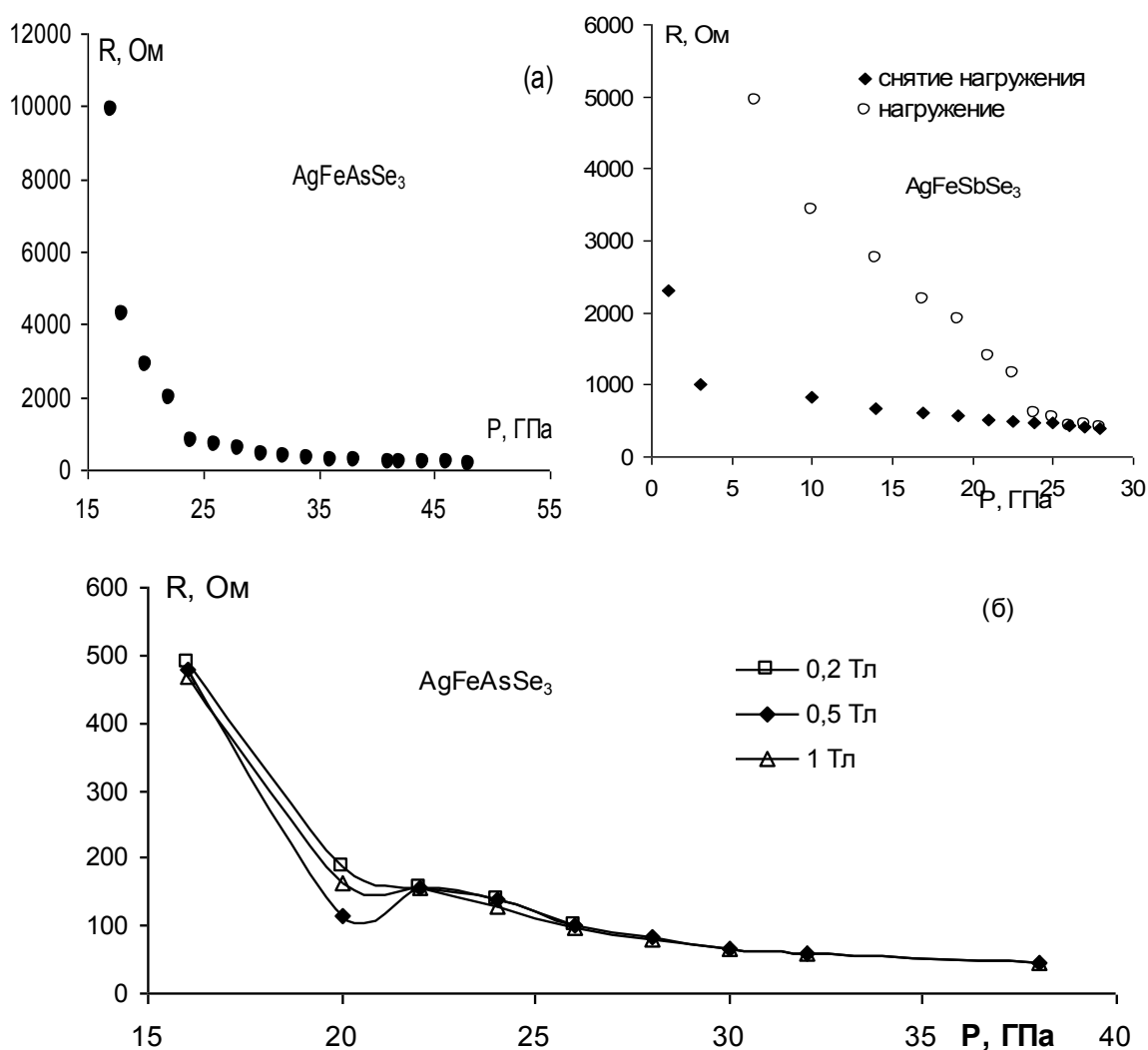


Рис.7. Барические зависимости сопротивления  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$

## 2.2. Подготовка докладов и статей на конференциях

По материалам проведенных исследований опубликовано 15 работ, результаты представлены на 3 международных и Всероссийских конференциях. Сделано, в том числе, молодыми учеными 12 устных и стендовых докладов на II Международном симпозиуме "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, на 12 Международной конференции "Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты", 23-27 сентября 2012, Судак, Украина, на XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7-14 ноября 2012, В.Пышма.

### **2.3. Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций**

Результаты НИР включены в курс лекций по следующим спецкурсам: Физика и техника высоких давлений, Свойства веществ при низких температурах, Магнитные свойства веществ при низких температурах, Перспективные материалы.

### **2.4. Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке**

По разработанным в рамках проекта темам выполнены и защищены курсовые и дипломные работы и проекты, магистерские диссертации, определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта, ведется подготовка к защите кандидатской диссертации.

## **3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований**

### **3.1. Модели и методы исследования новых явлений, механизмов и закономерностей**

До сих пор отсутствует определенное описание структурных превращений и изменений электрических характеристик при высоких давлениях, несмотря на большое количество исследований, посвященных изучению материалов при высоких давлениях. Это связано, в первую очередь, с тем, что в условиях давлений, превышающих 10 ГПа и реализуемых в камерах высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями различной конструкции, образец по разным причинам (возникновение смеси фаз, отклонения от гидростатичности давления в объеме образца и др.) неоднороден, и для выявления вкладов в общую электропроводность образца необходимо применять методы, позволяющие выделить различные вклады в общую электропроводность.

Один из широко применяемых подходов к изучению электрических свойств неоднородных материалов является использование метода полного комплексного сопротивления (импедансной диэлектрической спектроскопии), позволяющего из отклика материала на внешнее электрическое поле извлечь вклады, связанные собственно с электропроводностью разных фаз, границами между фазами, электродными процессами, электрической поляризацией в объеме, вкладом измерительной ячейки и т.п.

#### **Применение импедансной диэлектрической спектроскопии для исследования проводимости гетерогенных систем**

Импедансная диэлектрическая спектроскопия - это метод исследования частотной зависимости полного электросопротивления объекта, основанный на анализе отклика системы после наложения на нее возмущающего электрического сигнала. При этом подразумевается, что амплитуда накладываемого сигнала мала, и нелинейностью вольтамперной кривой исследуемой ячейки можно пренебречь.



Кроме того, при исследовании превращений при сверхвысоких давлениях интересно с помощью электрических измерений попытаться получить данные о динамике переходов, соотношении фаз, развитии межфазных границ и т.п. В ряде случаев удастся разделить вклады сопротивления границ зерен и сопротивления объема зерен поликристалла в полное электросопротивление образца.

Ниже описаны основные принципы анализа сигнала в диэлектрической импедансной спектроскопии и приведены данные об использованной нами экспериментальной установке.

### **Основные концепции метода импедансной спектроскопии**

Пусть переменное напряжение  $U = U_0 \exp(j\omega t)$  наложено на образец с электродами. Тогда через образец будет протекать электрический ток  $I = I_0 \exp(j\omega t + \varphi)$ , где  $\varphi$  - сдвиг фаз между током и напряжением. Полное комплексное сопротивление (импеданс)  $Z$  ячейки определяется в соответствии с обобщенным законом Ома следующим образом:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\varphi) = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ'' \quad (1)$$

Здесь  $Z'$  и  $Z''$  активная и реактивная составляющие импеданса.

Графическая зависимость  $Z(\omega)$  в координатах  $Z', Z''$  (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. Анализ этого спектра позволяет представить образец с электродами (ячейку) в виде эквивалентной цепи переменного тока.

В этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов – сопротивления, емкости, индуктивности и т.п. Каждый компонент цепи характеризует тот или иной физический компонент ячейки. Поэтому анализ годографа импеданса позволяет выделить контактные яв-

ления, вклад в импеданс межфазных границ, разных фаз, присутствующих в сложной системе.

## Основные структурные элементы импедансных моделей

### Сопротивление

Для активного сопротивления  $Z_R(j\omega) = R$ , т.е. импеданс сопротивления имеет только вещественную (активную) составляющую, которая частотно независима  $Z'_R = R$ ,  $Z''_R = 0$

В плоскости  $Z', Z''$  сопротивление  $R$  представлено точкой при любой частоте  $\omega$ . На рисунке 8 показана импедансная диаграмма сопротивления.

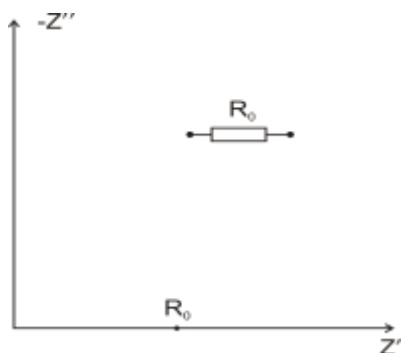


Рис.8. Годограф импеданса для чисто активного сопротивления.

Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния - током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие сдвига фаз между этими двумя параметрами.

### Емкость

Для емкостного элемента  $C$   $Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -j(\omega C)^{-1}$ . (2)

Как видно, емкость имеет чисто реактивный импеданс, зависящий от частоты  $\omega$ . С увеличением частоты импеданс емкости пропорционально уменьшается.

Физический смысл емкостного элемента следует из соотношения (3) и состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т.е. элемент моделирует накопление зарядов в системе.

$$U_C(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t Idt + U_C(t_0), \quad (3)$$

На комплексной плоскости  $Z', Z''$  импеданс емкости  $Z_C$  изображается прямой, совпадающей с осью  $Z''$  (рис.9).

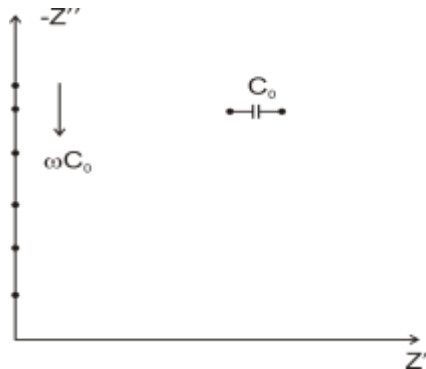


Рис.9. Импедансная диаграмма емкостного элемента.

### Индуктивность

Индуктивность  $L$  связывает ток и напряжение:

$$U_L = L \frac{dI(t)}{dt}. \quad (4)$$

Напряжение на элементе  $L$  пропорционально производной тока. Для импеданса индуктивности имеем:  $Z_L(j\omega) = j\omega L$ . (5)

Импеданс  $Z_L$  положителен для положительных значений индуктивности  $L$ , и характеризует отставание тока от напряжения на  $\frac{\pi}{2}$  (рис.10).

При этом с увеличением частоты  $Z_L$  пропорционально увеличивается. В импедансном анализе этот элемент позволяет выделить вклады самоиндукции проводов, выводов ячейки, и собственной индуктивности исследуемого объекта.

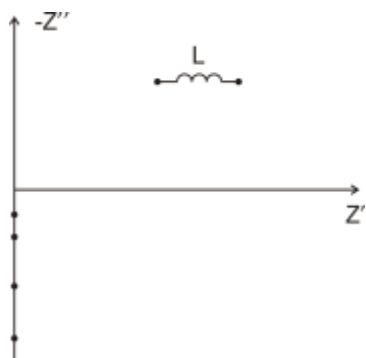


Рис.10. Импедансная диаграмма индуктивного элемента  $Z_L$

### Диффузионный импеданс

При изучении процессов, протекающих на границе, часто имеет место ситуация, когда перенос заряда определяется диффузией частиц к меж-

фазной границе. В этом случае вводится новый элемент электрической цепи – элемент Варбурга:  $Z_W(j\omega) = W\omega^{-\frac{1}{2}}(1-j)$ , (6)

где  $W$  - постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии. Этот импеданс имеет вещественную и мнимую составляющие, которые равны между собой. Из (6) видно, что несмотря на частотную зависимость его составляющих  $Z_W' = Z_W'' = W(\omega)^{-\frac{1}{2}}$ , тангенс фазового угла не зависит от частоты:  $\operatorname{tg} \delta = \frac{Z_W'}{Z_W''} = 1$  и  $\delta = \frac{\pi}{4} = 45^\circ$ .

Годограф импеданса Варбурга представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат под углом наклона в  $45^\circ$  (рис.11).

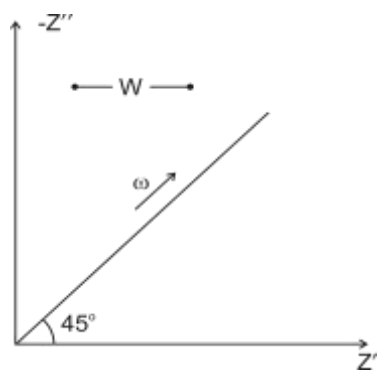


Рис.11. Годограф импеданса элемента Варбурга.

### Элемент постоянной фазы

Элемент постоянной фазы (CPE – constant phase element) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса сложных систем. Его используют при описании процессов, связанных с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы через границы со сложной структурой. Для описания импеданса CPE используют соотношение  $Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n}$ , (7)

где  $A$  - коэффициент пропорциональности,  $n$  - экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

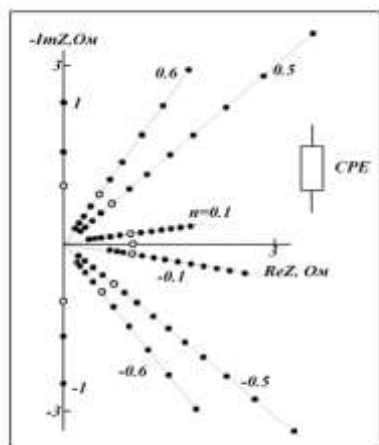


Рис.12. Импедансная диаграмма элемента постоянной фазы CPE.

Целые значения  $n$  соответствует классическим элементам: активно-му сопротивлению  $R$  ( $n=0$ ), емкости  $C$  ( $n=1$ ), и индуктивности  $L$  ( $n=-1$ ). Для  $n=0,5$  CPE дает импеданс Варбурга. Для промежуточных значений  $n$  элемент постоянной фазы описывает различные типы ячейки с распределенными параметрами  $C$ ,  $R$ ,  $L$  и  $W$  (рис.12). Очевидно, что для  $n=1-\varepsilon$ , где  $0 \leq \varepsilon \leq (0,1 \div 0,2)$  (область  $C$ ) CPE дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента. Для  $n=0,5 \pm \varepsilon$  (область  $W$ ) CPE моделирует импеданс идеальной диффузии. Для  $n=0 \pm \varepsilon$  (область  $R$ ) CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента. Для  $n=-1+\varepsilon$  (область  $L$ ) CPE моделирует импеданс чистого или искаженного индуктивного элемента. Случаи отрицательных значений  $n$  можно связать с поведением диссипативного элемента, аккумулирующего индуктивную энергию.

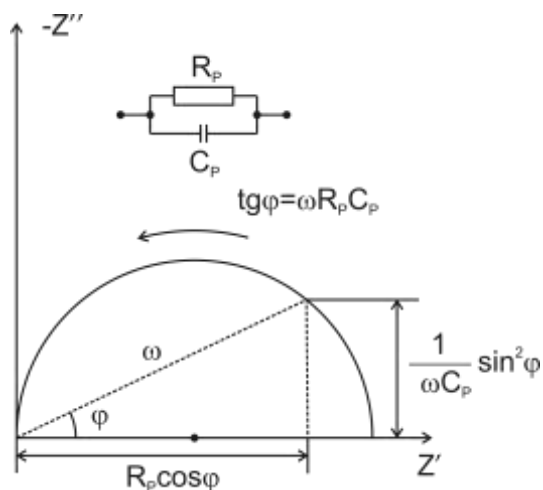


Рис.13. Годограф импеданса для цепи из последовательно соединенных сопротивления и емкости.

Для последовательно соединенных сопротивления  $R_s$  и емкости  $C_s$  импеданс записывается в виде:

$$Z_s = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}, \text{ где } Z'_s = R_s, \text{ и } Z''_s = \frac{1}{\omega C_s}. \quad (8)$$

Годограф импеданса представляет собой прямую линию.

Элементы схемы на рис.13. могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим, например, ионный проводник, с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь геометрической (диэлектрической) емкостью  $C_s = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$ , где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость образца, имеющего площадь  $S$  и толщину  $d$ ,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума. При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает двойной электрический слой, который представляет по сути конденсатор. Емкость  $C_s$  является некоторой эффективной емкостью границы электрод/образец.

### Описание свойств сложных систем с точки зрения эквивалентных электрических схем

Рассмотрим некоторые простейшие эквивалентные электрические схемы, их годографы импеданса и физическую интерпретацию элементов цепочек.

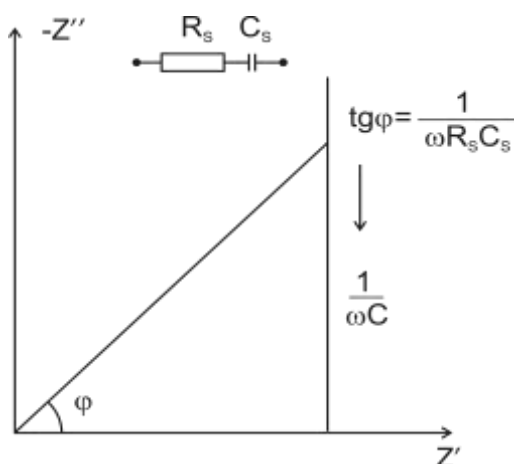


Рис.14. Годограф импеданса для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости

Для параллельно соединенных сопротивления  $R_p$  и емкости  $C_p$  импеданс записывается в виде:

$$Z_p = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (9)$$

Для дальнейших расчетов удобно ввести безразмерную величину  $\beta = \omega C_p R_p$ .

Тогда (9) примет вид:  $Z_p = Z_p' - jZ_p''$ , где  $Z_p' = \frac{R_p}{1 + \beta^2}$   $Z_p'' = \frac{R_p \beta}{1 + \beta^2}$  (10)

Исключим из (10) частоту, которая входит в параметр  $\beta$ :

$$\frac{Z_p''}{Z_p'} = \beta \quad (11)$$

Подставив (11) в одно из выражений (10), получим уравнение годографа импеданса схемы 2:  $(Z_p' - R_p/2)^2 + (Z_p'')^2 = (R_p/2)^2$ .

Это уравнение окружности с центром в точке с координатами  $(R_p/2, 0)$  и радиусом  $R_p/2$ .

Схема на рис.15 описывает реальный диэлектрик с утечкой,  $C_p$  представляет геометрическую емкость диэлектрика, а  $R_p$  - сопротивление «утечки».

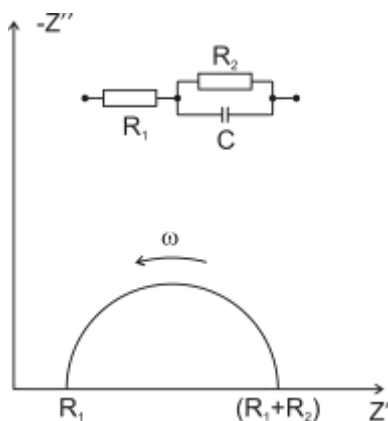


Рис.15. Эквивалентная схема и годограф ее импеданса.

Для схемы Эршлера-Рэндлса (рис.16),  $R_0$  интерпретируется как сопротивление образца,  $C_{dl}$  - емкость двойного слоя,  $R_p$ -сопротивление переноса заряда. Диффузия частиц к электроду и от электрода к образцу моделируется импедансом Варбурга  $W$ -электрической цепью со сдвигом фаз

между током и напряжением в  $45^\circ$ . Выражение для импеданса схемы будет иметь вид:  $Z = R_0 + [j\omega C_{dl} + 1/(R_p + Z_w)]^{-1}$ . (12)

При низких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ) в (12) можно пренебречь членами, содержащими частотные множители со степенями, большими  $\omega^{0.5}$ . Тогда получим  $Z'' = 2W^2 C_{dl} - R_0 - R_p + Z'$  (13).

Уравнение (13) описывает прямую, проходящую под углом  $45^\circ$  к осям через точку  $R_0 + R_p - 2W^2 C_{dl}$  на оси абсцисс.

При ( $\omega \rightarrow \infty$ ) в выражении (12) пренебрегаем членами, содержащими  $\omega^{-0.5}$ :  $(Z' - R_0 - R_p/2)^2 + (Z'')^2 = (R_p/2)^2$  (14)

Уравнение (14) описывает окружность с центром в точке  $(0, R_0 + R_p/2)$  и радиусом  $R_p/2$ .

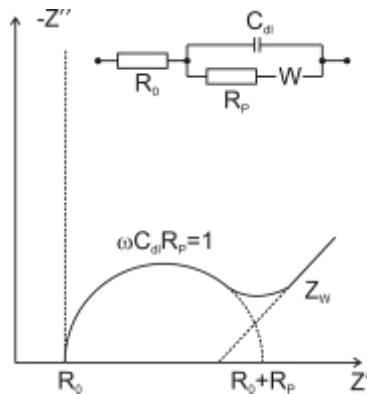


Рис. 16. Эквивалентная схема с элементом Варбурга и годограф ее импеданса.

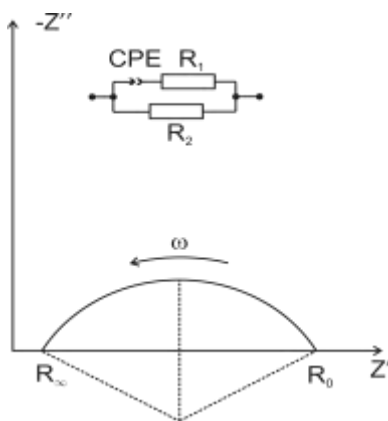


Рис.17. Эквивалентная схема с элементом постоянной фазы и ее годограф.

Экспериментальные зависимости годографов импеданса (рис.17) зачастую имеют вид части полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Выражение для импеданса данной схемы будет иметь вид:



$$Z = R_s + R_p \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + 1)(\alpha_2 + 1) + tg^2 \varphi - j\alpha_1 tg \varphi}{(\alpha_1 + \alpha_2 + 1)^2 + tg^2 \varphi}, \text{ где } \alpha_1 = \frac{R_p \omega^n}{A \cos \varphi}, \alpha_2 = \frac{R_s \omega^n}{A \cos \varphi}.$$

Уравнение окружности (рис.2.11) имеет вид:

$$(Z' - \frac{R_0 + R_\infty}{2})^2 + (Z'' + \frac{R_0 - R_\infty}{2} ctg \varphi)^2 = \frac{(R_0 - R_\infty)^2}{4 \sin^2 \varphi} \quad (15).$$

Таким образом, центр окружности сдвинут вправо от начала координат на отрезок  $\frac{(R_0 + R_\infty)}{2}$  и вниз на  $\frac{(R_0 - R_\infty) ctg \varphi}{2}$ , радиус окружности  $\frac{(R_0 - R_\infty)}{2 \sin \varphi}$ .

При высоких частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ) согласно (7), сопротивление СРЕ-элемента очень мало и общее сопротивление всей схемы (рис.4.17) составляет  $R_\infty = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ .

При низких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ) сопротивление СРЕ-элемента становится очень большим и полный импеданс всей схемы равен  $R_2$ .

### Методы аттестации соединений

Своевременное определение однофазности материалов и их структуры необходимо для разработки методов синтеза перспективных материалов с заранее заданными свойствами. Использован дифрактометр, оптические микроскопы, прибор для измерения микротвердости и установка для исследования электрофизических свойств материалов при температурах 10К-350К.

Дифрактометр предназначен для рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов и позволяет: анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов; управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера; работать с электронными базами данных рентгеновских спектров.

Прибор для измерения микротвердости ПМТ-2 позволяет изучать поведение соединений при микроиндентировании по Виккерсу и определять величину микротвердости и параметры трещин, возникающих при

внедрении индентора в матрицу. Обеспечивается исследование микротвердости поликристаллических и однородности микрокристаллических и аморфных материалов.

### **Свойства системы Ag-Ge-As-Se**

В работе были синтезированы материалы  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.4-0.9$ ) и исследованы их свойства при низких температурах и высоких давлениях.

Рентгенографический анализ показал, что материалы  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.4-0.9$ ) рентгеноаморфны. Фрагменты дифрактограмм, приведенные в области углов, где наблюдаются первые два гало, типичны для аморфных соединений системы Ag-Ge-As(Sb)-S(Se). По данным микроскопических исследований стекла  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  с  $x=0, 0.1$  неоднородны, с шарообразными включениями, обогащенными серебром, материалы с  $x \geq 0.4$  являются однородными.

Из частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь для некоторых соединений проведена оценка времен релаксации.

Установлено, что замена части атомов мышьяка на атомы германия привела к повышению температуры начала ионного переноса и к уменьшению значений удельной электропроводности. Проводимость уменьшается по мере уменьшения в размерах шарообразных включений, обогащенных серебром, и при переходе к однородным стеклам.

Исследования халькогенидов  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  показывают, что при высокой скорости охлаждения расплава при  $0.4 \leq x \leq 0.9$  образуются стеклообразные однородные материалы, при  $x=0$  и  $x=0.1$  образуется аморфная матрица с шарообразными микровключениями, обогащенными серебром, при этом существенно повышается (по сравнению с однородными стеклами) доля ионного переноса и снижаются температуры начала ионного переноса.

Исследования образцов при высоких давлениях позволили обнаружить области существенных изменений свойств образцов. Так как

изменения наблюдаются при всех частотах, они не являются резонансными. Поэтому они могут быть интерпретированы, как появление фазовых переходов при давлениях, при которых в данных образцах происходят изменения свойств.

### **Свойства системы Cu-Ag-Ge-As-Se**

Был проведен сравнительный анализ областей температур начала ионного переноса, долей ионного переноса и величин удельной проводимости в системе  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  в зависимости от доли серебра.

Область температур начала ионного переноса зависит от доли серебра немонотонно. Доля ионного переноса меняется не более, чем на 10%, за исключением  $x=0.5, 0.55$ . Величина удельной проводимости увеличивается при увеличении доли серебра от 0,5 до 0,65, затем наблюдается резкий скачек проводимости для соединения с  $x=0.7$ , дальнейшее увеличение серебра вплоть до 0.95 не приводит к существенному изменению величины проводимости, однако соединение без меди ( $x=1$ ) обладает на порядок большей проводимостью, чем соединение с  $x=0.95$ . Уменьшение доли серебра от 0.95 до 0.85 приводит к небольшому смещению областей возможных фазовых переходов в область более высоких давлений. По сравнению с соединением  $\text{AgGeAsSe}_3$ , которое существует в кристаллическом и в аморфном виде, область перехода для исследованных материалов смещается в сторону более низких давлений.

### **Свойства системы Ag-Pb-As-Se**

Были проведены исследования электрических свойств материалов  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ . Обнаружены области существенных изменений электрических свойств материалов. Изменения наблюдаются в поведении (наличие минимума и максимума на кривой) электропроводности, на зависимостях мнимой и действительной частях импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле. Такое поведение электрических характеристик в

магнитном поле обычно связано с возникающим в этой области фазовым переходом или с изменением электронной структуры.

Для определения природы фазового перехода были проведены исследования температурных зависимостей сопротивления состава  $x=0.6$  на постоянном токе при разных давлениях. С ростом температуры сопротивление растёт. Для каждого давления существует несколько температурных областей с разной энергией активации  $E_a$ . Аналогичное поведение сопротивления и энергии активации с давлением было обнаружено у  $\text{PbSe}$ , в котором при  $P > 15$  ГПа наблюдался переход к металлическому типу проводимости.

Поведение электрических свойств исследованных материалов может быть связано с металлизацией при высоких давлениях и обусловлено поведением преобладающей фазы  $\text{PbSe}$ .

### **Свойства системы $\text{Ag-Fe-As(Sb)-Se}$**

Образцы  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$  в области температур 100K-400K обладают полупроводниковыми свойствами, обнаружена аномалия на зависимости  $R(T)$   $\text{AgFeAsSe}_3$  в области температур 220-250K. В области температур 220-250K на температурной зависимости сопротивления наблюдается аномалия, такая же, какая была обнаружена при измерениях на постоянном токе в области температур 260-270K, т.е. увеличение частоты приводит к смещению области аномалии в сторону более низких температур. Диэлектрическая проницаемость  $\text{AgFeAsSe}_3$  с ростом температуры растёт, причем при нагреве на частоте 200 кГц наблюдается небольшой максимум в области температур  $\sim 240\text{K}$ , однако при измерениях на частоте 93 кГц этот максимум практически незаметен. Температурная зависимость электропроводности  $\text{AgFeSbSe}_3$  активационного типа со сменой энергии активации в области температур 220K.

Изменение наклона на температурной зависимости намагниченности  $\text{AgFeAsSe}_3$  в области температур  $\sim 310\text{K}$ , вероятно, связано с переходом материала из парамагнитного состояния в состояние с магнитным упоря-

дочением. В областях давлений 25 ГПа и 24 ГПа наблюдаются существенные изменения электрических свойств для  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$  соответственно.

С учетом погрешностей, замена мышьяка на сурьму не приводит к изменению области возникновения фазового перехода при высоких давлениях.

### **3.2. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики**

Исследованные соединения перспективны для использования в качестве сегнетоэлектрических материалов с низкой температурой Кюри в криоэлектронике, в качестве конденсаторной сегнетокерамики в широком интервале температур и давлений, материалов для чувствительных элементов датчиков по давлению, в том числе в магнитном поле.

Метод импедансной спектроскопии при исследовании электрических характеристик материалов в условиях высоких давлений позволяет выявить области фазовых переходов и является чувствительным в том случае, когда другие методы не позволяют установить начало изменений в кристаллической или электронной структуре.

Особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

Изовалентная замена части атомов одного элемента на атомы другого элемента, при условии существенной разницы в атомных радиусах, может обеспечить необходимые изменения электрических, магнитоэлектрических, термоэлектрических свойств материалов в требуемых интервалах высоких давлений. Использование эффекта химического сжатия позволяет управлять свойствами создаваемых материалов, обеспечивая их функционирование в необходимых интервалах давлений.

### **3.3. Эффективность полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем**

Постоянно возрастающие требования к современным устройствам твердотельной электроники делают актуальной проблему разработки и получения материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, такими как суперионная проводимость, гигантская диэлектрическая проницаемость, гигантская электропроводность в переменных электрических полях, возможность управлять свойствами материалов, изменяя внешние параметры, такие как концентрация, давление, температура, частота электрического поля.

Исследования физических свойств твердых электролитов, полупроводников и диэлектриков под действием высоких давлений и низких температур являются одной из интересных и сложных задач современной физики и химии твердого тела. Особенности кристаллической структуры, смешанный тип связи, необычное сочетание свойств многокомпонентных халькогенидов серебра и меди делают их перспективными материалами для техники и электроники. Эффекты переключения в некоторых многокомпонентных халькогенидах серебра и меди, основанные на способности материала менять удельное электрическое сопротивление на несколько порядков при переходе из стеклообразного в кристаллическое состояние, лежат в основе разных видов памяти, уникальные электрические и оптические свойства халькогенидов серебра позволяют применять их в ситуации, когда требуется многократное растворение и выделение на поверхности материала нанокластеров металла.

Исследованию электрофизических свойств сложных халькогенидов уделяется большое внимание в крупнейших материаловедческих лабораториях. Многие сложные халькогенидные соединения, имеющие низкие температуры начала ионного переноса (на уровне температуры кипения жидкого азота), низкие температуры Кюри в сегнетоэлектриках-полупроводниках, обладающие магнитными свойствами при низких температурах и т.п. до сих пор не исследованы.

Это объясняется тем, что проблемы создания материалов для крио-

генной техники находятся в стадии постановки, а также тем, что синтез сложных халькогенидов весьма трудоемок (длится месяцы и идет по сложной схеме термообработки). Используемые в проведенной работе методы и подходы исследований в области синтеза сложных халькогенидов не уступают мировому уровню. Применены оригинальные методики синтеза сложных многокомпонентных материалов с использованием вакуумных технологий.

Используемые в проведенной работе методы и подходы исследований в области синтеза сложных халькогенидов и оксидов не уступают мировому уровню. Применены оригинальные методики синтеза сложных многокомпонентных материалов с использованием вакуумных технологий, позволяющие получать однофазные соединения заданного состава и аттестовывать их на современном уровне.

Работы по исследованию электрических свойств соединений методом импедансной спектроскопии при высоких давлениях дают новые возможности получения информации о фазовых превращениях, происходящих в соединениях. Исследование электронно-ионного переноса и электрических и магнитоэлектрических свойств материалов, находящихся непосредственно в условиях пластических деформаций, проведены впервые. Показано, что особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

Обнаруженный эффект отрицательного магнитосопротивления в соединениях систем  $\text{Ag-Pb(Fe)-As(SbSe)}$  при высоких давлениях будет способствовать лучшему пониманию природы возникновения данного явления в полупроводниках и причины уменьшения электросопротивления с ростом индукции поперечного магнитного поля. Исследования халькогенидов в условиях высоких давлений показали, что можно управлять свойствами создаваемых материалов, обеспечивая их функционирование в не-

обходимых барических интервалах, используя эффект химического сжатия. В многокомпонентных соединениях появляются возможности использования процессов релаксационных поляризаций, в том числе связанных с гетерогенностью по свойствам компонентов или фаз.

Для выяснения влияния структуры и внешних параметров на свойства многокомпонентных халькогенидов меди и серебра, а также для определения областей их практического применения, требуются дальнейшие комплексные экспериментальные и теоретические исследования этих материалов в широких областях концентраций, температур, давлений и частот переменных электрических полей.

#### **3.4. Рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов**

Результаты НИР включены в курсы лекций "Перспективные материалы", "Физика и техника высоких давлений", «Магнитные свойства веществ при низких температурах».

В результате трехлетней работы по проекту к научно-исследовательской работе были привлечены студенты и аспиранты. Были успешно защищены три дипломных работы и подготовлена к защите кандидатская диссертация.

#### **4. Публикации результатов исследований**

По материалам проведенных исследований опубликовано 15 работ, из них 3 статьи, результаты доложены на 3 Международных и Всероссийских конференциях. Получена грамота за лучший стендовый доклад.

##### **Опубликовано и отправлено в печать:**

*Заключения экспертной комиссии и копии работ со ссылкой на проведение НИР в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы приведены в Приложении 1:*



1. Л.А.Сайпулаева, Ф.С.Габибов, Н.В.Мельникова, А.Г.Алибеков, О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, К.В.Курочка. Фотоэлектрические и электрические свойства четырехкомпонентных халькогенидов меди. ЖЭТФ, 2012, Т.142, вып. 5 (11), стр.1044-1051
2. О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, К.С.Пинигина, А.Л.Филиппов. Электрические свойства  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x=0.55-0.65$ ) при низких температурах и высоких давлениях. Известия РАН. Серия физическая (отправлено в редакцию)
3. О.Л.Хейфец, Л.Л.Нугаева, А.В.Тебеньков, А.С.Волегов, Э.Ф.Шакиров, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин. Влияние высоких давлений, низких температур и магнитных полей на свойства  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$ . Известия РАН. Серия физическая (отправлено в редакцию)

*Статьи в сборниках трудов конференций*

4. О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, К.С.Пинигина. Электрические свойства  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x=0.6, 0.65$ ). Сборник трудов II Международного симпозиума "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, стр.101-103
5. О.Л.Хейфец, А.В.Тебеньков, Э.Ф.Шакиров, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, А.Л.Филиппов, К.С.Пинигина. Сопротивление халькогенидов  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  при высоких давлениях. Сборник трудов II Международного симпозиума "Кристаллография фазовых переходов при высоких джавлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, стр. 159-160
6. О.Л. Хейфец, Л.Л. Нугаева, А.В. Тебеньков, А.С. Волегов, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов. Влияние низких температур, высоких давлений и магнитных полей на свойства  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$ . Сборник трудов II Международного симпозиума "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, стр.156-158

7. Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, О.Л.Хейфец, К.В.Курочка. Импедансная спектроскопия синтетического прустита при высоких давлениях. Сборник трудов II Международного симпозиума "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, стр.96-100
8. Н.В.Мельникова, А.Ю.Моллаев, А.Н.Бабушкин, Л.А.Сайпулаева, А.Г.Алибеков, О.Л.Хейфец, К.В.Курочка, В.Н.Скородумов. Влияние высоких давлений на электрические и термоэлектрические свойства материалов системы Cu-Ge-As-Se. Сборник трудов II Международного симпозиума "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах", 3-7 сентября 2012, Ростов-на-Дону-Лоо, стр.134-138
- Тезисы в сборниках трудов конференций:*
9. Э.Ф.Шакиров, О.Л. Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин. Исследование влияния состава на электрические свойства аморфных халькогенидов системы Ag-Ge-As-S. Тезисы 12 Международной конференции "Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты", 23-27 сентября 2012, Судак, Украина, стр.36
10. А.Л.Филиппов, О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин. Влияние высоких давлений на электрические свойства системы Cu-Ag-Ge-As-Se. Тезисы 12 Международной конференции "Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты", 23-27 сентября 2012, Судак, Украина, стр.39
11. О.Л.Хейфец, К.С.Пинигина, А.В.Тебеньков, А.Л.Филиппов, Э.Ф.Шакиров, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин. Влияние высоких давлений и магнитных полей на электрические свойства халькогенидов  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ . Тезисы 12 Международной конференции "Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты", 23-27 сентября 2012, Судак, Украина, стр.64

12. О. Л.Хейфец, А.В.Тебеньков, А.С.Волегов, Н.В.Мельникова, Л.Л.Нугаева, Бабушкин А.Н. Влияние высоких давлений и магнитных полей на свойства  $\text{AgFeAsSe}_3$ . Тезисы 12 Международной конференции "Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты", 23-27 сентября 2012, Судак, Украина, стр.52
13. Шакиров Э.Ф., Хейфец О.Л., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. Электрические свойства аморфных халькогенидов системы  $\text{Ag-Ge-As-S}$ . Тезисы XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7-14 ноября 2012, В.Пышма
14. Мельникова Н.В., Хейфец О.Л., Пинигина К.С., Филлипов А.Л. Электрические свойства  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x=0.55-0.65$ ) при низких температурах и высоких давлениях. Тезисы XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7-14 ноября 2012, В.Пышма
15. Хейфец О.Л., Нугаева Л.Л., Тебеньков А.В., Волегов А.С., Шакиров Э.Ф., Мельникова Н.В., Филиппов А.Л. Электрические свойства  $\text{AgFeAsSe}_3$  и  $\text{AgFeSbSe}_3$  при экстремальных воздействиях. Тезисы XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 7-14 ноября 2012, В.Пышма

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены обобщение и оценка результатов исследований по разработке режимов синтеза, аттестации и изучению электрофизических характеристик материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди, обладающих ионной проводимостью, сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами в условиях высоких давлений, низких температур и магнитных полей.

Проведен анализ влияния высоких давлений и низких температур на

электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) синтезированных материалов в широкой области частот, температур и давлений, определены температурные и барические области существования в них фазовых переходов, существование ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, проанализировано влияние состава на область возникновения ионной проводимости и ее долю.

Проведен анализ полученных результатов с точки зрения влияния состава исходных материалов на их свойства, установлены закономерности возникновения существенных изменений электрических свойств при экстремальных воздействиях.

Приведен прогноз развития науки и техники в исследуемой области на основе результатов полученных в аналитическом обзоре на 1 этапе и результатов проведения экспериментальных исследований, полученных на 2-5 этапах. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. В результате трехлетней работы по проекту к научно-исследовательской работе были привлечены студенты и аспиранты. Были успешно защищены три дипломных работы и подготовлена к защите кандидатская диссертация.

Результаты экспериментальных исследований были опубликованы в журналах, доложены на конференциях, опубликованы в тезисах докладов.

### **Список литературы**

1. Соловьева Л.М./Аналитическое построение годографов комплексного сопротивления и проводимости электрохимических эквивалентных схем// Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах. Свердловск, 1981, стр. 68-82
2. Piermarini, G. J. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressure relation to the fixed point pressure

- scale / G. J. Piermarini, S. Block // Rev. Sci.Instrum. – 1975. – № 46. – P. 973-979.
3. Верещагин, Л.Ф. Давление 2,5 Мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н., Бибаев К.Х., Виноградов Б.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – т.16, В.4. – С. 240-242.
  4. Babushkin A.N., Kandrina Y.A., Kobeleva O.L., Schkerin S.N., Volkova Y.Y., in *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*. Eds. H. D. Hochheimer, B. Kuchta, P. K. Dorhout, J. L. Yarger., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht-New York-London, 2001, p. 131.
  5. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, М., 1979
  6. Меринов Б.В., Шувалов Л.А. Кристаллография, 39, 469-477, 1994.
  7. Н.В.Мельникова, О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин. ISJAEЕ, № 5, 56 (2007)
  8. M.Krbaf, S.Stehlik, T.Wagner, V.Zima, L.Benes, M.Frumar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 958 (2007)
  9. О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин // Физика и техника высоких давлений., 2003, Т.13, №4, с.36-41
  10. Патент РФ № 1779192, кл. H01C7/00. Резистивный материал./ Баранова Е.Р.; Злоказов В.Б.; Кобелев Л.Я.; Мельникова Н.В.; Нугаева Л.Л.; Толкачев С.М.//1996.
  11. Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L. et al.//*Solid State Ionics*. 1999. v.124. p.255
  12. Злоказов В.Б., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Перфильев М.В., Кобелев Л.Я.// *Электрохимия*. 1992. Т. 28, вып. 10. с.1523
  13. Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L., Nugaeva L.L., Zlokazov V.B., Kobelev L.Y.// *Solid State Ionics*. 2002. v.146. p.415
  14. О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин // Известия академии наук. Серия физическая. 2004. т.68. №5. p.668.

15. О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Л.Филиппов, Э.Ф.Шакиров, А.Н.Бабушкин, Л.Л.Нугаева // Физика твердого тела. 2012. Т.54, вып. 8, с.1466
16. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, А.Н. Бабушкин, Л.Л. Нугаева. Физика и техника полупроводников. 2012. Т.46, вып. 7, с/966
17. Нугаева Л.Л. Электропроводность, акустические и магнитные свойства сложных халькогенидов и оксидов. Дисс...канд.физ.-мат.наук. Свердловск. 1987, 174 с.
18. O.L.Kheifets, N.V.Melnikova, L.A.Saipulaeva, A.G.Alibekov, A.Yu.Mollaev, A.N.Babushkin, G.V.Tikhomirova, High Pressure Research, **29**, No.2, 261 (2009)
19. О.Л.Хейфец, Л.Я.Кобелев, Н.В.Мельникова, Л.Л.Нугаева. ЖТФ, **77**, 90 (2007).
20. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. М.Л.: 1945. 424с.
21. Соколов И.А., Борисова З.У. О природе проводимости металлосодержащих халькогенидных стекол // Физика и химия стекла, 1985.Т.П, №3. С.304-310.
22. Bychkov E., Price D.L. Neutron diffraction studies of  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  glasses in the percolation and modifier-controlled domains. Solid State Ionics 136–137 (2000) 1041–1048.
23. Селезнев Б.Л., Каллион Р.В., Бычков Е.А., Власов Ю.Г., Исследование транспортных процессов в халькогенидных стеклах системы серебро – медь – мышьяк – селен. // Физика и химия стекла, 1991, т. 17, №1, С.154-159.
24. Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses // Solid State Ionics, 1984. V.14, N4. P 329-335.
25. Medvedev A.M., Bychkov E.A., Vlasov Yu.G., Molecular clusters in Cu-Ag-As-Se glasses, probed by Fe-57 impurity Mossbauer spectroscopy //

- Proc. II Symp. On the Solid State Chemistry. Pardubice, CSSR, 1989. P. 339-340.
26. Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Мухамедьянов У.Х. Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Физика твердого тела, 2003, Т. 45, №4, С. 604-608.
27. Nina Melnikova, Ahmedbek Mollaev, Olga Kheifets, Luiza Saypulaeva, Peter Hohlachev, Abdulabek Alibekov, Alexey Filippov, Alexey Babushkin and Kirill Kurochka. Effects of pressure and temperature on properties of electronic-ionic conductors  $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$  // Azerbaijan Journal of Physics (AJP), 2010, №12, P. 37-41.
28. Kheifets O.L., Melnikova N.V., Shakirov E.F, Shabashova O.A., Babushkin A.N. Electrical properties of the copper chalcogenides  $\text{CuInAsS}_3$ ,  $\text{CuInAsSe}_3$  and  $\text{CuInSbS}_3$  at low temperatures and high pressures // Book of abstracts of XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2009, P.157
29. Зеегер К. Физика полупроводников. Мир. М., 1977, 616 с.
30. Иванов-Шниц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела СПб., Изд-во СПб. ун-та, 2000. 616 с.
31. Гуревич Ю.Я.Харкац Ю.И. Особенности термодинамики суперионных проводников. // Успехи физических наук, 1982, т.136, в.4, С.693-728.
32. Лайнс М, Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, 736 с.
33. В.М.Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976, 408 стр.
34. О.Л.Хейфец, Л.Я.Кобелев, Н.В.Мельникова, Л.Л.Нугаева. Электрические свойства твердых электролитов с общей формулой  $ABC_3$  ( $A = \text{Ag, Cu}$ ;  $B = \text{Pb, Sn}$ ;  $C = \text{As, Sb}$ ;  $D = \text{S, Se}$ ). Журнал технической физики. **77**, вып.1, 90 (2007)
35. Ф.О.Иващишин, И.И.Григорчак. ФТТ **52**, вып.10, 1891 (2010)

- 36. Сорокин Н.И. ФТТ **51**, вып.6, 1069 (2009)
- 37. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.:Наука, 1977, 175с.
- 38. Б.Л.Селезнев, Р.В.Каллион, Е.А.Бычков, Ю.Г.Власов. Физика и химия стекла **17**, №1 (1991)